

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09320624 A**(43) Date of publication of application: **12.12.97**

(51) Int. Cl.

H01M 8/04**C01B 3/58****H01M 8/06**(21) Application number: **08176854**(22) Date of filing: **05.07.96**(30) Priority: **18.08.95 JP 07210821**
29.09.95 JP 07253954
26.03.96 JP 08 70498(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **YASUMOTO EIICHI**
HADO KAZUHIRO
GAMO KOJI

(54) CATALYST FOR CARBON MONOXIDE REMOVAL, FUEL CELL APPARATUS PROVIDED THEREWITH, AND CARBON MONOXIDE REMOVING METHOD FROM REFORMED GAS TO BE SUPPLIED TO THE FUEL CELL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To selectively oxidize and remove carbon monoxide at low temperature in a reformed gas to be supplied to a fuel cell by using A-type zeolite carrying specified metal or their alloys as an oxidation catalyst.

SOLUTION: This catalyst for carbon monoxide removal is produced from an A-type zeolite carrying at least one metal selected from a group including Pt, Pd, Ru, Au,

Rh, and Ir or alloys containing at least two of these metals. Cations composing the A-type zeolite preferably include at least one metal selected from a group including K, Na, Ca, and Mg. A method for removing carbon monoxide in a reformed gas to be supplied to a fuel cell is carried out by passing the reformed gas, which is produced by reforming a hydrocarbon type raw material, through the described catalyst for carbon monoxide removal at 50-200°C oxidation catalyst temperature. In this carbon monoxide removing method, the quantity of oxygen to be introduced together with the reformed gas into the catalyst for carbon monoxide removal is preferably 0.5-2 times as much as that of carbon monoxide in the reformed gas.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-320624

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| H 0 1 M 8/04 | | | H 0 1 M 8/04 | N |
| C 0 1 B 3/58 | | | C 0 1 B 3/58 | |
| H 0 1 M 8/06 | | | H 0 1 M 8/06 | R |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 10 頁)

| | | | |
|--------------|----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平8-176854 | (71) 出願人 | 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)7月5日 | (72) 発明者 | 安本 栄一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-210821 | (72) 発明者 | 羽藤 一仁 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平7(1995)8月18日 | (72) 発明者 | 蒲生 孝治 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 東島 隆治 (外1名) |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-253954 | | |
| (32) 優先日 | 平7(1995)9月29日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平8-70498 | | |
| (32) 優先日 | 平8(1996)3月26日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素除去用触媒体、同触媒体を備えた燃料電池装置および燃料電池へ供給する改質ガス中の一酸化炭素除去方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素系の原料を改質した改質ガス中の一酸化炭素を低温で、かつ選択性良く酸化除去することができる長期信頼性に優れた一酸化炭素除去用触媒体を提供することを目的とする。

【解決手段】 Pt、Pd、Ru、Au、RhおよびIrからなる群より選択される少なくとも一種の金属または二種以上の金属の合金を担持したA型ゼオライトからなる一酸化炭素除去用触媒体。また、これらの酸化触媒を用いて、燃料電池へ供給する改質ガス中のCOを酸化除去する改質ガス中の一酸化炭素除去方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pt、Pd、Ru、Au、RhおよびIrからなる群より選択される少なくとも一種の金属、または二種以上の金属の合金を担持したA型ゼオライトからなることを特徴とする一酸化炭素除去用触媒体。

【請求項2】 A型ゼオライトを構成するカチオン種が、K、Na、CaおよびMgからなる群より選択される少なくとも一種の金属からなる請求項1に記載の一酸化炭素除去用触媒体。

【請求項3】 高分子電解質型燃料電池、改質器、前記改質器から前記燃料電池の燃料極へ改質ガスを供給する燃料ガス供給路、燃料電池のカソードへ酸化ガスを供給する酸化ガス供給路、および前記燃料ガス供給路に設けた一酸化炭素除去装置を具備し、前記一酸化炭素除去装置が、請求項1または2記載の一酸化炭素除去用触媒体を備えた燃料電池装置。

【請求項4】 炭化水素系の原料から改質され、燃料電池の燃料極へ供給される改質ガス中の一酸化炭素を除去する方法であって、前記改質ガスを請求項1または2に記載の一酸化炭素除去用触媒体に酸化触媒温度50～200℃で通過させることを特徴とする燃料電池へ供給する改質ガス中の一酸化炭素除去方法。

【請求項5】 改質ガスと共に前記一酸化炭素除去用触媒体に導入される酸素量が、改質ガス中の一酸化炭素量の0.5～2倍である請求項4記載の燃料電池へ供給する改質ガス中の一酸化炭素除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一酸化炭素（CO）、特に燃料電池の燃料極を被毒する改質ガス中の微量COを選択的に酸化して除去する一酸化炭素除去用触媒体、同触媒体を水素燃料供給路に設けた燃料電池装置および燃料電池へ供給する改質ガス中の一酸化炭素除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池（以下PEFCで表す。）の燃料には、炭化水素系の原料、通常メタノール、を水蒸気改質した改質ガスが用いられる。しかしながら、PEFCの燃料極としては、通常白金触媒が用いられるため、改質ガス中に含まれる微量のCOによって、この白金触媒が被毒され、電池性能の大幅な劣化が生じることが問題となっている。改質ガス中のCOを除去する方法としては、Pd薄膜等による水素分離法がある。これは水素分離膜を挟んで一方の側に一定の圧力を加え、選択的に水素のみを透過させる方法である。この方法を用いると、水素以外のガスは透過しないため純水素のみが得られ、PEFCの燃料として使用することができる。この方法は、半導体製造用のプラントなどに実用化されており、PEFC用としても一部で開発が行われている。

【0003】 これ以外の改質ガス中のCO濃度の低減方法としては、CO変成がある。これは、メタノールを水蒸気改質した改質ガスを、CO変成触媒を用いてCOシフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）を行い、ガス中のCO濃度を0.4～1.5%に低減する方法である。この程度までCOを低減できれば、同じPt電極触媒を用いるリン酸型燃料電池（以下PAFCで表す。）用の燃料としては使用できる。しかしながら、PEFCの燃料極の白金触媒の被毒を防止するためには、PEFCの作動温度（50～100℃）がPAFCの作動温度（約170℃）よりも低いため、CO濃度を少なくとも数十ppmレベルにまでする必要がある、CO変成処理だけではPEFC用の燃料ガスとして使用するには不十分である。

【0004】 そこで、CO変成後のガス中に酸素を導入し、200～300℃で酸化触媒を用いてCOを酸化除去する開発が行われている。この酸化触媒には、現在のところ貴金属を担持したアルミナ触媒を用いる検討が行われているが、多量の水素中の微量COを、選択的に完全に酸化することは非常に困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来のPd膜のような金属水素化物膜を用いる方法は、高純度の水素が得られるためPEFCの燃料としては最適である。しかしながら、非常に高価なPd膜を用いるため、コスト面で問題がある。また、基本的には圧力差により水素を得るため、装置の構造が複雑になるという問題もある。一方、CO変成を用いても、PEFCの燃料として使用できる程度まで、十分にCO濃度を低減することができない。

【0006】 これに対して、COを酸化除去する方法は、装置の構造を比較的簡単にでき、コスト的にも水素分離膜を用いる方法に比べて安価にできる可能性がある。しかしながら、現在検討されている貴金属担持アルミナ触媒を用いる方法では、CO酸化に必要な温度は250～350℃であり、効率が低い。また、水素も同時に酸化されてしまうため、選択性が悪い。さらに、この触媒を用いる場合には、水蒸気が多量に存在する場合、メタネーションが起こり水素が激減してしまう恐れがある。よって、COを酸化除去するには、大量の水素中の微量のCOを低温で、かつ選択的にCOのみを酸化できる高性能な一酸化炭素除去用触媒の開発が望まれている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の一酸化炭素除去用触媒体は、Pt、Pd、Ru、Au、RhおよびIrからなる群より選択される少なくとも一種の金属または二種以上の金属の合金を担持したA型ゼオライトからなる。本発明の燃料電池装置は、高分子電解質型燃料電池、改質器、改質器から前記燃料電池の燃料極へ改質ガスを供給する燃料ガス供給路、燃料電池のカソードへ酸

化ガスを供給する酸化ガス供給路、および燃料ガス供給路に上記の一酸化炭素除去用触媒体を備えた一酸化炭素除去装置を具備するものである。また、本発明の燃料電池へ供給する改質ガス中の一酸化炭素除去方法は、炭化水素系の原料を改質した改質ガスを上記の一酸化炭素除去用触媒体に酸化触媒温度50～200℃で通過させることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の一酸化炭素除去用触媒体は、A型ゼオライトを担体とし、これにPt、Pd、Ru、Au、RhおよびIrからなる群より選択される少なくとも一種の金属または二種以上の金属の合金を担持させたものである。A型ゼオライトを構成するカチオン種としては、K、Na、CaおよびMgからなる群より選択される少なくとも一種の金属からなることが好ましい。上記の酸化触媒において、Ptなどの金属担持量は0.1～10wt%であることが好ましい。また、Ptなどの金属を担持する方法は、含浸法またはイオン交換法が好ましい。本発明の一酸化炭素除去方法において、改質ガスと共に一酸化炭素除去用触媒体に導入する酸素量は、改質ガス中の一酸化炭素量の0.5～2倍であることが好ましい。

【0009】本発明によると、従来よりも低温でCOを酸化除去することができる。また、分子ふるい機能を持つA型ゼオライトを用いているため、選択性良くCOを酸化することができる。A型ゼオライトは、合成ゼオライトの一種で、通常単位格子組成式は、 $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ で表され、カチオンであるNaを他の金属カチオンで置換することもでき、これらすべてを総称してA型ゼオライトと呼んでいる。以下の実施例においては、このカチオンがNaのものをNa/A型ゼオライト、以下、K、Ca、Mgのものを各々K/A型ゼオライト、Ca/A型ゼオライト、Mg/A型ゼオライトと呼ぶ。

【0010】図1に本発明による燃料電池装置の概略構成を示す。燃料電池1は、例えば白金触媒を担持した炭素電極からなるアノード3およびカソード4と、両電極間に介在させた高分子電解質層2、例えばデュポン社からナフィオン(Nafion)112の名で販売されている高分子電解質膜からなる高分子電解質型燃料電池である。この燃料電池のアノード室5には、改質器9から水素燃料が供給される。改質器9には、例えば水およびメタノールがそれぞれの供給源7および8から供給され、改質器9内においてメタノールは水蒸気改質される。また、燃料電池のカソード室には、空気がその供給源12から供給される。以上の構成は従来から知られている高分子電解質型燃料電池と変わりない。本発明においては、改質器9からアノード室5に至る燃料ガス供給路11に一酸化炭素除去装置10を設けている。一酸化炭素除去装置10には、改質器9から供給される水素燃

料中の一酸化炭素を酸化するに要する適量の酸素が空気供給路13から分岐した通路14により供給される。なお、改質器9へ供給される燃料としては、メタノールの他都市ガス、あるいはプロパン、ブタンなどのガスが用いられる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》まず、含浸法によりPtを担持したNa/A型ゼオライトを調製した。すなわち、ジニトロジアミン白金の硝酸酸性溶液(Pt含有率4.5wt%)を所定量だけ秤り取り、これにNa/A型ゼオライトを加えて攪拌した。ついで、これにゼオライトの2倍量の蒸留水を加え数分攪拌した後、500℃で1時間焼成した。こうして、3wt%のPtを担持したNa/A型ゼオライトを得た。次に、イオン交換法によりPtを担持したNa/A型ゼオライトを調製した。Na/A型ゼオライトに重量比で20倍の蒸留水を加え97℃で数時間攪拌した後、テトラアンミン白金(II)塩化物の0.01mol/l水溶液の所定量を滴下した。この後、同じ温度で数時間攪拌を続けた後、室温で一晩放置した。これを濾過し、蒸留水で洗浄後、80℃で20時間乾燥し、さらに300℃で4時間焼成した。こうして、3wt%のPtを担持したNa/A型ゼオライトを得た。

【0012】図2は、上記の酸化触媒を用いた一酸化炭素除去装置の構成を示す。酸化触媒21は、10～20メッシュにふるい分けされ、ステンレス鋼製の管22に充填されている。ステンレス鋼製の管22の外側にはヒーター23が配され、酸化触媒中に設置した熱電対24により温度を検知し、これに基づいて動作温度を調節できるように構成されている。この一酸化炭素除去装置に、メタノールを水蒸気改質し、変成処理を行った改質ガス(ガス組成:CO:1%、CO₂:24%、H₂:75%)と空気を所定の比で導入した。空間速度SVは2000h⁻¹とし、一酸化炭素除去装置通過後の処理ガス中のガス組成は、ガスクロマトグラフにより測定した。

【0013】まず、導入するO₂/COの比を2にして、各々の方法で作成したPt担持Na/A型ゼオライト触媒の温度依存性を調べた。図3に、この時の処理ガス中のCO濃度の温度依存性を示す。比較例として、Na/A型ゼオライトの代わりにアルミナを用い、同様に含浸法により作製したPt担持アルミナ触媒の特性を示す。図3から、Pt担持Na/A型ゼオライトを用いた場合には、50～150℃の間でCOは検出されず、完全に酸化されていることが分かった。一方、Pt担持アルミナ触媒では、温度が低くなるにつれてCO濃度が増加し、すべての温度域でPt担持Na/A型ゼオライトよりもCO酸化性能が低くなった。通常、アルミナ触媒を用いる場合には、200℃以上の温度が必要といわれていることから、Pt担持Na/A型ゼオライトを用いることにより、アルミナ触媒を用いる場合よりも低温で

のCO酸化が可能であることが分かる。

【0014】表1に、含浸法およびイオン交換法により作成したPt担持Na/A型ゼオライトの各温度における処理ガス中のCO濃度を比較して示す。これより、イオン交換法で作成した触媒の方がわずかではあるが良い特性を示したが、含浸法で作製した触媒でもほぼ同等の性能を有することが分かる。また、表2には、担体を種々のカチオン金属で置換したA型ゼオライトにして、同様に含浸法で作製したPt担持K/A型ゼオライト、Ca/A型ゼオライト、Mg/A型ゼオライトを用いたときの、各温度における処理ガス中のCO濃度を先のNa/A型ゼオライトと比較して示した。K/A型ゼオライトを用いた場合には、Na/A型ゼオライトと同等の特性を示した。また、Ca/A型およびMg/A型ゼオライトを用いた場合には、特性は少し劣るものの100℃前後の温度域でCOは検出されず良好な特性を示した。

【0015】

【表1】

| 温 度 (℃) | CO濃度 (ppm) | |
|---------|------------|--------|
| | 含浸法 | イオン交換法 |
| 25 | 50 | 35 |
| 50 | 0 | 0 |
| 75 | 0 | 0 |
| 100 | 0 | 0 |
| 125 | 0 | 0 |
| 150 | 0 | 0 |
| 175 | 50 | 40 |
| 200 | 105 | 90 |

【0016】

【表2】

| 温度(℃) | CO濃度 (ppm) | | | |
|-------|------------|------|------|------|
| | K/A | Na/A | Ca/A | Mg/A |
| 25 | 30 | 50 | 300 | 400 |
| 50 | 0 | 0 | 125 | 165 |
| 75 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 125 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 150 | 0 | 0 | 100 | 120 |
| 175 | 35 | 50 | 450 | 500 |
| 200 | 90 | 105 | 885 | 900 |

【0017】次に、酸化温度を125℃に固定して、導入するO₂/CO比を変えてCO濃度を調べた。図4に、種々のPt担持A型ゼオライトを用いたときの処理ガス中のCO濃度のO₂/CO比依存性を示す。図3と同様に、比較例としてPt担持アルミナ触媒の特性を示す。これより、どのA型ゼオライトを用いた場合にも、Pt担持アルミナ触媒よりCO濃度は小さくなっており、優れたCO酸化性能を示すことが分かった。また、O₂/CO比が1.0～2.0の範囲では、どの場合もCOはほとんど検出されなかった。また、K/A型ゼオライトを用いた場合のO₂/CO比が0.5の時の水素濃度は73.5%であり、導入したほとんどすべてのO₂が、選択的にCO酸化に使用されていることが分かった。そこで、以下の実施例では、含浸法により作製したK/A型ゼオライトを用いることにした。

【0018】次に、Pt担持量と触媒性能の関係を調べた。Pt担持量3wt%の他に、担持量を変えた数種類のPt担持K/A型ゼオライトを作製し、その特性を調べた。図5は酸化温度を100℃、O₂/CO比を2に設定して、各々の担持量のK/A型ゼオライトの特性を調べたものである。これより担持量が1～10wt%の

範囲においてCOは検出されなかった。図6は、酸化温度を100℃、O₂/CO比を2に設定して、3wt% Pt担持K/A型ゼオライトの寿命試験を行ったものである。これより1,000時間経過後も処理ガス中のCOは検出されず、長期にわたり安定に作動した。

【0019】次に、担持する金属を変え、導入するO₂/CO比を2にして各触媒の温度依存性を調べた。担持した金属はPdで、Ptと同様に含浸法により作製した。表3にPd、Ruを担持したK/A型ゼオライト触媒について、各温度における処理ガス中のCO濃度をPt担持の場合と比較して示す。これよりPd、Ruを用いてもPtとほぼ同等の性能を示すことが分かった。

【0020】

【表3】

| 温 度 (°C) | CO濃度 (ppm) | | |
|----------|------------|-----|-----|
| | P t | P d | R u |
| 25 | 30 | 50 | 25 |
| 50 | 0 | 30 | 0 |
| 75 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 0 | 0 | 0 |
| 125 | 0 | 0 | 0 |
| 150 | 0 | 20 | 0 |
| 175 | 35 | 50 | 30 |
| 200 | 90 | 120 | 80 |

【0021】これらの結果より、酸化触媒にP t担持A型ゼオライトを用いることにより、従来よりも低温で、COを選択的に酸化除去でき、長期信頼性の優れた一酸化炭素酸化除去用触媒体が構成できる。また、担体であるA型ゼオライトには、Na/A型ゼオライト、Ca/A型ゼオライト、Mg/A型ゼオライト等を用いることもでき、これ以外のA型ゼオライトであっても構わない。担持する金属についてもP tのほか、P d、R uを用いることもできる。さらに、触媒体を備える装置の構成に関しても、ここではステンレス鋼管を用いたが、本発明が適用できる形状であればどんなものでもよい。

【0022】《実施例2》本実施例では、酸化触媒には(P t+P d)担持Na/A型ゼオライトを用いている。この(P t+P d)担持Na/A型ゼオライトは、実施例1と同様にジニトロジアミン白金とジニトロジアミンパラジウムを用いて含浸法によりNa/A型ゼオライトに担持した。P tとP dの担持量は各々1wt%である。調製したゼオライトは、実施例1と同様の構成の一酸化炭素除去装置を用いて特性を調べた。測定条件は実施例1と同じである。まず、導入するO₂/CO比を2にして、この酸化触媒の温度依存性を調べた。図7に、この時の処理ガス中のCO濃度の温度依存性を、実施例1で用いたP t担持Na/A型ゼオライトと比較して示す。これより(P t+P d)担持Na/A型ゼオライトを用いた場合には、P t担持Na/A型ゼオライトとほぼ同等の性能を示すことが分かる。

【0023】次に、酸化温度を125℃に固定して、導入するO₂/CO比を変えてCO濃度を調べた。図8に、この時の処理ガス中のCO濃度のO₂/CO比依存性を、図7と同様にP t担持Na/A型ゼオライトと比較して示す。これより、(P t+P d)担持Na/A型ゼオライトを用いた場合には、P t担持Na/A型ゼオライトを用いた場合とほぼ同等の性能を示した。また、酸化温度を100℃、O₂/CO比を2に設定して行った寿命試験でもP t担持Na/A型ゼオライトと同様、

1,000時間経過後も処理ガス中のCOは検出されず、長期にわたり安定に作動した。これらの結果より、酸化触媒として(P t+P d)担持Na/A型ゼオライトを用いても、広い温度範囲でCOを選択的に酸化除去でき、長期信頼性も優れた一酸化炭素除去用触媒体が構成できる。ここでは、担持金属の組み合わせに(P t+P d)を用いたが、(P t+R u)あるいは(P d+R u)を用いることもできる。

【0024】《実施例3》本実施例では、O₂/COの比、SV値、およびA型ゼオライトに担持する金属を変えてCO酸化除去特性を調べた。まず、空間速度SVを8000h⁻¹とし、導入するO₂/COの比を1.75にして、3wt%P t担持Na/A型ゼオライト触媒の温度依存性を調べた。ゼオライト触媒の調製法、測定条件等は実施例1と同じである。図9に、この時の処理ガス中のCO濃度の温度依存性を、含浸法により作製したP t担持アルミナ触媒と比較して示す。これより、この条件下では、P t担持Na/A型ゼオライト触媒を用いた場合には、50～200℃の温度範囲では残CO濃度は10ppm以下で、ほぼ完全に酸化されていることが分かった。一方、P t担持アルミナ触媒では、温度が低くなるにつれてCO濃度が増加し、225℃までのすべての温度域でP t担持Na/A型ゼオライト触媒よりもCO酸化性能が低くなった。通常、アルミナ触媒を用いる場合には、200℃以上の温度が必要といわれていることから、P t担持Na/A型ゼオライト触媒を用いることにより、アルミナ触媒を用いる場合よりも低温でのCO酸化が可能であることが分かる。

【0025】表4には、担体を種々のカチオン金属で置換したA型ゼオライトにして、同様に含浸法で作製したP t担持K/A型ゼオライト触媒、P t担持Ca/A型ゼオライト触媒、およびP t担持Mg/A型ゼオライト触媒を用いたときの、各温度における処理ガス中のCO濃度を先のP t担持Na/A型ゼオライト触媒と比較して示した。K/A型ゼオライト触媒を用いた場合には、Na/A型ゼオライト触媒よりも優れた特性を示した。また、Ca/A、Mg/A型ゼオライト触媒を用いた場合には、特性は少し劣るものの125℃前後の温度域でCOは検出されず良好な特性を示した。また、K/A型ゼオライトを用いた場合、O₂/CO比を1.75から1.25に変えてもほぼ同等の特性を示した。さらに、O₂/CO比を下げた場合には、125℃以下の低温で、CO酸化除去特性は低下したものの、これ以上の温度域では特性の劣化はみられなかった。

【0026】

【表4】

| | CO濃度 (ppm) | | | |
|-------|------------|------|------|------|
| 温度(℃) | K/A | Na/A | Ca/A | Mg/A |
| 25 | 30 | 50 | 300 | 400 |
| 50 | 0 | 5 | 50 | 65 |
| 75 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 125 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 150 | 0 | 0 | 50 | 70 |
| 175 | 0 | 5 | 70 | 100 |
| 200 | 5 | 5 | 100 | 300 |
| 225 | 45 | 50 | 450 | 550 |
| 250 | 90 | 105 | 800 | 910 |

【0027】次に、Pt担持量と触媒性能の関係を調べた。実施例1と同様にPt担持量3wt%の他に、担持量を変えた数種類のPt担持K/A型ゼオライト触媒を作製し、その特性を調べた。図10は酸化温度を100℃、O₂/CO比を1.75に設定して、各々の担持量のK/A型ゼオライト触媒の特性を調べたものである。これより、担持量が0.1~10wt%の範囲においてCOはほとんど検出されなかった。また、O₂/CO比を0.5にした場合には、1wt%以下の担持量で特性の劣化はみられたもの、これ以上の担持量ではCO酸化除去特性の劣化はみられなかった。図11は、酸化温度を100℃、O₂/CO比を1.75に設定して、3wt%Pt担持K/A型ゼオライト触媒の寿命試験を行ったものである。これより1,000時間経過後も処理ガ

ス中のCOはほとんど検出されず、長期にわたり安定に作動した。

【0028】次に、担持する金属を変え、導入するO₂/CO比を1.75にして各触媒の温度依存性を調べた。担持した金属はAu、RhおよびIrで、Ptと同様に含浸法により作製した。表5にAu、RhおよびIrを担持したK/A型ゼオライト触媒について、各温度における処理ガス中のCO濃度を実施例1のPt、Pd、Ru担持の場合と比較して示す。これよりAu、Rh、Irを用いてもPtとほぼ同等の性能を示すことが分かった。

【0029】

【表5】

| | CO濃度 (ppm) | | | | | |
|-------|------------|-----|----|----|-----|-----|
| 温度(℃) | Pt | Pd | Ru | Au | Rh | Ir |
| 25 | 30 | 50 | 25 | 55 | 40 | 60 |
| 50 | 0 | 25 | 0 | 0 | 5 | 10 |
| 75 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 125 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 150 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 175 | 0 | 50 | 0 | 5 | 5 | 20 |
| 200 | 5 | 90 | 5 | 15 | 10 | 50 |
| 225 | 45 | 155 | 40 | 35 | 60 | 135 |
| 250 | 90 | 200 | 80 | 70 | 100 | 185 |

【0030】これらの結果より、酸化触媒にPt担持A型ゼオライト触媒を用いることにより、従来よりも低温で、COを選択的に酸化除去でき、長期信頼性の優れた一酸化炭素酸化除去用触媒体が構成できる。また、担体であるA型ゼオライトには、K/A型ゼオライトを用いることが望ましいが、Na/A型ゼオライト、Ca/A型ゼオライト、Mg/A型ゼオライト等を用いることも

でき、これ以外のA型ゼオライトであっても良い。COを酸化除去する条件としては、O₂/COが0.5~2.0が好ましいが、1.25~1.75の範囲であることがより好ましい。ゼオライト触媒の形状もここに示した以外のハニカム状、球状等本発明が適用できる形であればどんなものでも構わない。担持する金属についても、Au、Rh、Ir等を用いることもできる。中でも

Pt、Ru、Au、Rhを用いることが好ましい。

【0031】《実施例4》本実施例では、酸化触媒にはPt-Ru合金担持K/A型ゼオライト触媒を用いている。このPt-Ru合金担持K/A型ゼオライト触媒は、実施例1と同様に含浸法によりK/A型ゼオライトに担持した。PtとRuの担持量は各々1wt%である。調製したゼオライト触媒は、実施例1と同様の構成の一酸化炭素除去装置を用いて特性を調べた。測定条件は実施例1と同じである。まず、導入するO₂/CO比を1.75にして、この酸化触媒の温度依存性を調べた。図12に、この時の処理ガス中のCO濃度の温度依存性を、実施例3で用いたPt担持K/A型ゼオライト触媒と比較して示す。これよりPt-Ru合金担持K/A型ゼオライト触媒を用いた場合には、Pt担持K/A型ゼオライト触媒とほぼ同等の性能を示すことが分かる。

【0032】次に、酸化温度を125℃に固定して導入するO₂/CO比の依存性を調べた。図13に、この時の処理ガス中のCO濃度の依存性を、実施例3で用いたPt担持K/A型ゼオライト触媒と比較して示す。これより、Pt-Ru合金担持K/A型ゼオライト触媒を用いた場合には、Pt担持K/A型ゼオライト触媒を用いた場合とほぼ同等の性能を示した。また、酸化温度を100℃、O₂/CO比を2に設定して行った寿命試験でもPt担持K/A型ゼオライト触媒と同様、1,000時間経過後も処理ガス中のCOはほとんど検出されず、長期にわたり安定に作動した。

【0033】さらに、Pt-Au、Pt-Rh、Pt-

Ir、Ru-Au、Ru-Rh、Ru-Ir合金を担持したK/A型ゼオライトを作製し、CO酸化除去特性を調べたところ、Pt-Ru合金とほぼ同等の性能を示した。中でも、Pt-Au、Pt-Rh、Ru-Au、Ru-Rh合金を担持したものがより優れた特性を示した。これらの結果より、酸化触媒としてPt-Ru合金等の合金担持K/A型ゼオライト触媒を用いても、広い温度範囲でCOを選択的に酸化除去でき、長期信頼性も優れた一酸化炭素除去用触媒体が構成できる。ここでは、担持合金にPt-Ru、Pt-Au、Pt-Rh、Pt-Ir、Ru-Au、Ru-Rh、Ru-Ir合金を用いたが、この他の組み合わせの合金を用いても構わない。

【0034】《実施例5》本実施例では、酸化触媒の担体に、陽イオン交換量の異なるA型ゼオライトを用いた。すなわち、通常のNa/A型ゼオライトのNaをKにより各種の割合でイオン交換したA型ゼオライトに、実施例1と同様に含浸法によりPtを1wt%担持させた。調製した触媒は、実施例1と同様の構成の一酸化炭素除去装置を用いて特性を調べた。測定条件は実施例1と同じである。まず、導入するO₂/CO比を1.75にして、これらの酸化触媒の温度依存性を調べた。表6にPtを担持したKイオン交換量の異なるNa/A型ゼオライト触媒について、各温度における処理ガス中のCO濃度を比較して示す。

【0035】

【表6】

| 温 度 (℃) | CO濃度 (ppm) | | | | | |
|------------|-------------|-----|-----|----|----|-----|
| | Kイオン交換量 (%) | | | | | |
| | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 25 | 50 | 45 | 40 | 30 | 30 | 30 |
| 50 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 75 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 125 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 150 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 175 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 225 | 50 | 50 | 50 | 50 | 45 | 45 |
| 250 | 105 | 100 | 100 | 95 | 90 | 90 |

【0036】表6より、Kイオン交換量が多くなるにつれてCO除去率がわずかではあるが向上することが分かる。また、交換量が50%以上であると、ほぼK/A型ゼオライト触媒と同じ性能を示すことが分かる。次に、酸化温度を125℃に固定し、導入するO₂/CO比を変えてCO濃度を調べた。図14に、この時の処理ガス中のCO濃度のO₂/CO比依存性を示す。図14よ

り、K交換量を多くすることによりO₂/CO比0.5での特性が向上することが分かる。また、交換量が50%以上であると、ほぼK/A型ゼオライト触媒と同じ性能を示すことが分かる。これは完全にKイオンで交換されていなくても、良好にCOを酸化できることを示しており、Naの一部がKでイオン交換されたものでも十分に使用可能であることが分かった。ここでは、Naの一

部をKでイオン交換したものについて調べた。Naの一部をCaまたはMgで一部置換したものを用いることもできる。その場合の置換量も任意である。また、NaをK、Ca、Mgのなかの2種以上の金属で部分的に置換したものでもよい。担持する金属についても、ここではPtを用いたが、実施例3及び4で用いた金属、合金等を用いることもできる。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、従来よりも低温でCOを酸化除去することができる。また、担体が分子ふるい機能を持つゼオライトであるため、選択性良くCOを酸化することができ、長期信頼性に優れた一酸化炭素除去用触媒を提供することができる。また、本発明によれば、燃料極中の白金触媒を被毒することなく、改質ガスを燃料に用いて高分子電解質型燃料電池装置を作動させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による燃料電池装置の概略構成を示す図である。

【図2】本発明の実施例に用いた一酸化炭素除去装置の構成を示す縦断面図である。

【図3】本発明の実施例1の酸化触媒を用いた一酸化炭素除去装置のCO濃度と作動温度の関係を示す図である。

【図4】種々のA型ゼオライト触媒を充填した一酸化炭素除去装置のCO濃度とO₂/CO比の関係を示す図である。

【図5】同装置に充填するPt担持K/A型ゼオライト触媒のPt担持量とCO濃度の関係を示す図である。

【図6】同装置のCO濃度の経時変化を示す図である。

【図7】本発明の実施例2の酸化触媒を用いた一酸化炭素除去装置のCO濃度と作動温度の関係を示す図である。

【図8】同装置のCO濃度とO₂/CO比の関係を示す図である。

【図9】本発明の実施例3の酸化触媒を用いた一酸化炭素除去装置のCO濃度と作動温度の関係を示す図である。

【図10】同装置に充填するPt担持K/A型ゼオライト触媒のPt担持量とCO濃度の関係を示す図である。

【図11】同装置のCO濃度の経時変化を示す図である。

【図12】本発明の実施例4の酸化触媒を用いた一酸化炭素除去装置のCO濃度と作動温度の関係を示す図である。

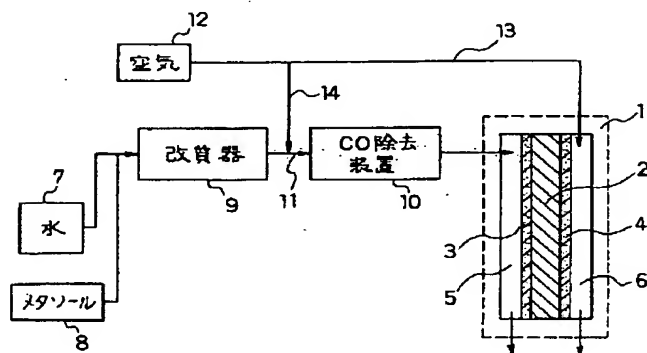
【図13】同装置のCO濃度とO₂/CO比の関係を示す図である。

【図14】本発明の実施例5の酸化触媒を用いた一酸化炭素除去装置のCO濃度とO₂/CO比の関係を示す図である。

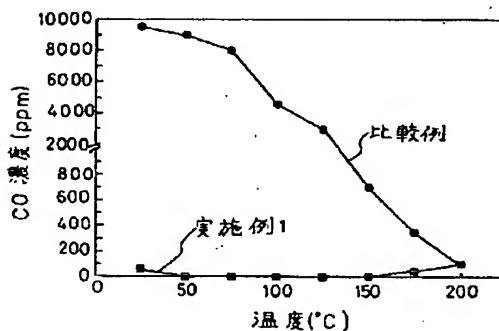
【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 高分子電解質層
- 3 アノード
- 4 カソード
- 5 アノード室
- 6 カソード室
- 7 水供給源
- 8 メタノール供給源
- 9 改質器
- 10 一酸化炭素除去装置
- 11 燃料ガス供給路
- 12 空気供給源
- 13 空気供給路
- 14 空気供給路
- 21 酸化触媒
- 22 ステンレス鋼製管
- 23 ヒーター
- 24 熱電対

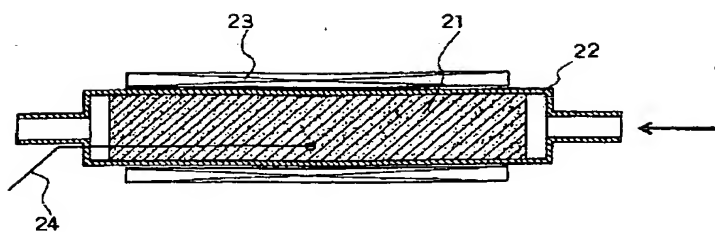
【図1】



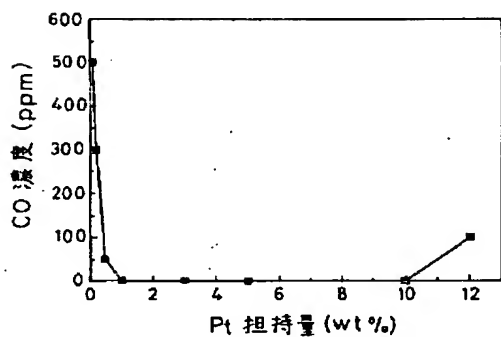
【図3】



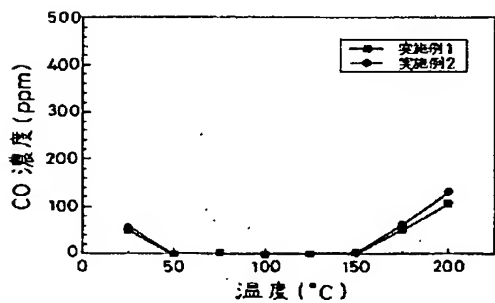
【図2】



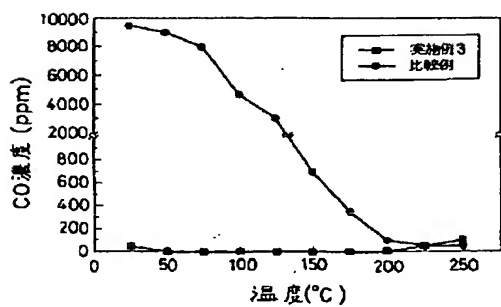
【図5】



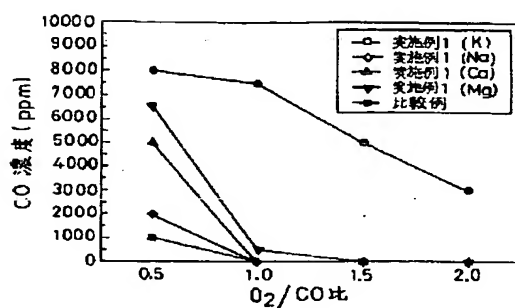
【図7】



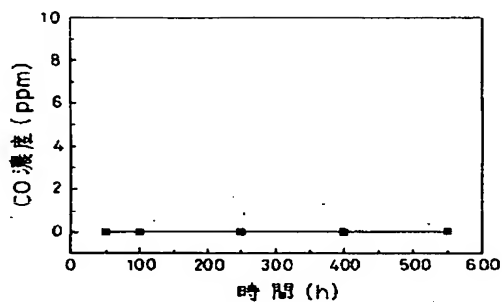
【図9】



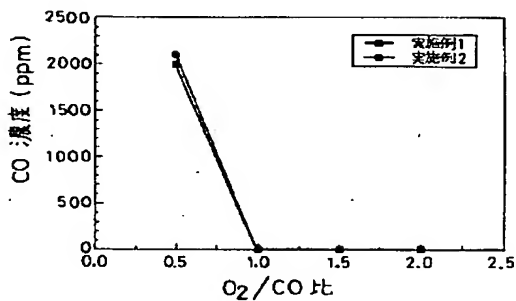
【図4】



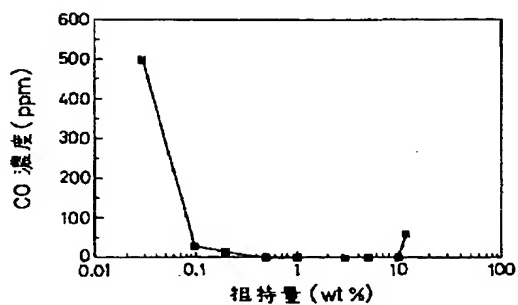
【図6】



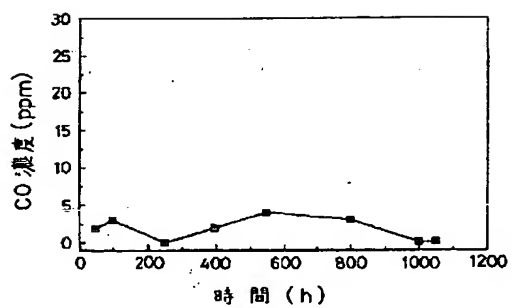
【図8】



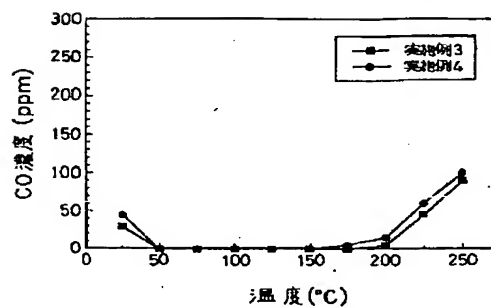
【図10】



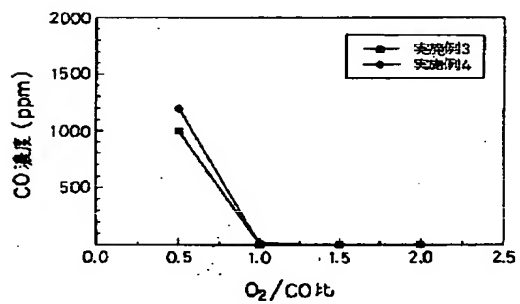
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】

